

GLASS COMPOSITION, ITS PRODUCTION AND PRODUCTION OF GLASS FIBER

Publication number: JP2000302477

Publication date: 2000-10-31

Inventor: HOSHINO KOICHI; KANO KOJI; KANAMORI TERUHISA; SHIMIZU MAKOTO

Applicant: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE

Classification:

- international: *H01S3/17; C03B37/02; C03B37/10; C03C3/062; C03C3/074; C03C3/078; C03C3/085; C03C3/087; C03C3/097; C03C3/105; C03C3/253; C03C4/00; C03C13/04; C03C14/00; G02B6/00; H01S3/06; H01S3/17; C03B37/02; C03B37/10; C03C3/062; C03C3/076; C03C3/12; C03C4/00; C03C13/00; C03C14/00; G02B6/00; H01S3/06; (IPC1-7): C03C4/00; C03B37/02; C03B37/10; C03C3/062; C03C3/074; C03C3/078; C03C3/085; C03C3/087; C03C3/097; C03C3/105; C03C3/253; G02B6/00; H01S3/17*

- european: C03C4/00N; C03C13/04D2; C03C13/04F; C03C14/00D

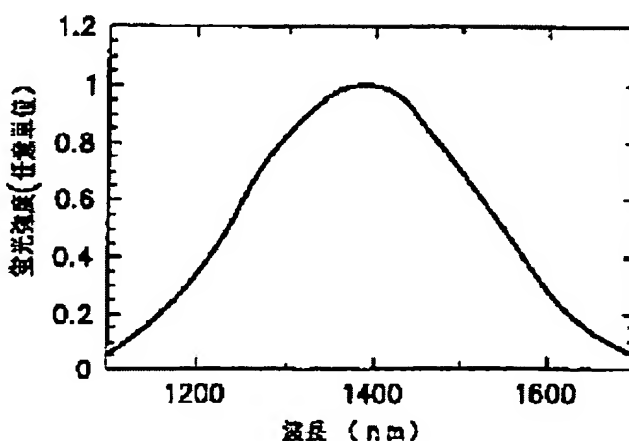
Application number: JP19990106160 19990414

Priority number(s): JP19990106160 19990414

Report a data error here

Abstract of JP2000302477

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a glass composition having exhibiting laser-oscillation or optical amplification activities in an extremely wide wave length range, and having wide luminous characteristics having the center wave length in 1.2-1.6 μ m zone important for an optical communication wave length range and usable for a laser or optical amplification, and ferromagnetic characteristics capable of being applied to a powder permanent magnet, and further to provide a method for producing the glass composition. **SOLUTION:** A fine crystal containing luminous species N_2^+ ion and a fine particle of ferromagnetic metal Ni in a glass is formed by using a glass composition consisting essentially of at least one kind of SiO_2 or GeO_2 , at least one kind selected from Al_2O_3 and Ga_2O_3 , at least one kind selected from ZnO , TiO_2 and Nb_2O_5 , an alkali metal oxide and an alkaline earth metal oxide, and controlling the conditions for glass synthesis and reheating treatment.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-302477

(P2000-302477A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)	
C 0 3 C	4/00	C 0 3 C	4/00	2 H 0 5 0
C 0 3 B	37/02	C 0 3 B	37/02	Z 4 G 0 6 2
	37/10		37/10	Z 5 F 0 7 2
C 0 3 C	3/062	C 0 3 C	3/062	
	3/074		3/074	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 19 頁) 最終頁に続く				

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-106160

(22) 出願日 平成11年4月14日 (1999. 4. 14)

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72) 発明者 星野 耕一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 鹿野 弘二

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(74) 代理人 100082717

弁理士 雨宮 正季

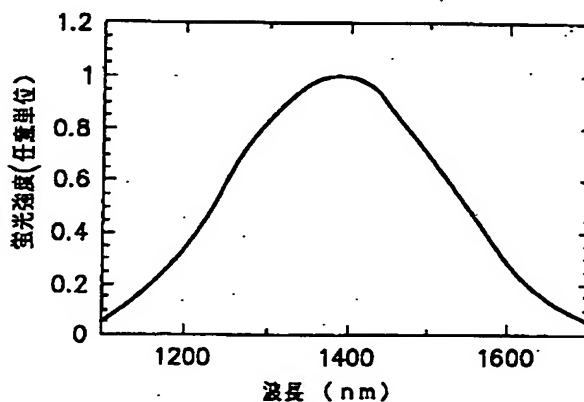
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス組成物とその製造方法およびガラスファイバの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 レーザ発振あるいは光増幅作用を示す波長範囲が格段に広く、その中心波長が、光通信波長領域にとって重要な1.2~1.6 μm 帯にあるようなレーザ或いは光増幅用に使用できる広帯域な発光特性と、粉末永久磁石に応用できる強磁性特性とを具有するガラス組成物とその製造方法の提供する。

【解決手段】 SiO_2 又は GeO_2 の少なくとも1種と Al_2O_3 又は Ga_2O_3 から選ばれた少なくとも1種、 ZnO と TiO_2 又は Nb_2O_5 の少なくとも1種、これにアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類酸化物を主要な成分とするガラス組成物を用いて、ガラス含成条件および再加熱処理条件を制御することにより、ガラス中に発光種 Ni^{2+} イオンを含有する微細結晶と強磁性金属 Ni 微粒子を生成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】SiO₂又はGeO₂を主成分とし、かつ発光種イオンを含む多成分系のレーザ又は光増幅用のガラス組成物において、前記発光種イオンが6配位構造のNi²⁺イオンであることを特徴とするガラス組成物。

【請求項2】前記ガラス組成物中に6配位構造の発光種Ni²⁺イオンを含有する微細結晶と金属Ni微粒子が含まれることを特徴とする請求項1記載のガラス組成物。

【請求項3】前記ガラス組成物のガラス組成はSiO₂又はGeO₂の少なくとも1種の主成分の他にAl₂O₃、Ga₂O₃から選択される1種又は2種に、ZnOと、TiO₂、Nb₂O₅から選択される1種又は2種と、Li₂O、K₂O、Na₂O、Rb₂OおよびCs₂Oのアルカリ金属酸化物およびBeO、MgO、CaO、SrO、BaOのアルカリ土類金属酸化物から選択される1種以上を必須成分として含むことを特徴とする請求項1または2記載のガラス組成物。

【請求項4】前記ガラス組成の構成比率は、モル%表示で前記SiO₂又はGeO₂の少なくとも1種が36～70モル%、前記Al₂O₃又はGa₂O₃の群から選ばれた少なくとも1種又は2種が4～30モル%、前記ZnOが10～30モル%、前記TiO₂及びNb₂O₅の少なくとも1種を1～15モル%、K₂O、Na₂Oの1種又は2種を1～10モル%、MgO、CaOの1種又は2種を1～25モル%であり、その他の成分も含めてその合計が100モル%よりなる請求項3記載のガラス組成物。

【請求項5】前記アルカリ金属酸化物はモル%表示で、Li₂Oが0～10%、Na₂Oが0～10%、K₂Oが0～10%、Rb₂Oが0～10%、Cs₂Oが0～10%であり、かつその合計(Li₂O+Na₂O+K₂O+Rb₂O+Cs₂O)の含有量が1～10%である請求項3または4記載のガラス組成物。

【請求項6】前記アルカリ土類金属酸化物はモル%表示で、BeOが0～25%、MgOが0～25%、CaOが0～25%、SrOが0～25%、BaOが0～25%であり、かつその合計(BeO+MgO+CaO+SrO+BaO)の含有量が1～25%である請求項3または4記載のガラス組成物。

【請求項7】前記Ni²⁺イオンは、金属Ni或いはNi化合物の形態で添加され、添加量は重量基準で10ppm～7wt%の範囲で含有されることを特徴とする請求項1から6記載のいずれかのガラス組成物。

【請求項8】6配位構造のNi²⁺イオンを含有する微細結晶と金属Ni微粒子を共有するガラス組成物の製造方法であって、

請求項3から6に記載のいずれかのガラス組成と請求項7記載の金属Ni或いはNi化合物を酸素ガス雰囲気下で熔融してガラス合成する工程と、該合成されるガラスを室温まで徐冷する工程と、該徐冷したガラスを酸素含

有の雰囲気下で再加熱処理する工程と、該再加熱処理したガラスを室温まで徐冷する工程を具備することを特徴とするガラス組成物の製造方法。

【請求項9】前記ガラス合成工程および前記再加熱処理工程の酸素含有の雰囲気として、大気ガス雰囲気、純酸素ガス雰囲気、又は純酸素ガスと不活性ガスとの混合ガス雰囲気のいずれかであることを特徴とする請求項8に記載のガラス組成物の製造方法。

【請求項10】請求項1から7記載のいずれかのガラス組成物を、大気ガス雰囲気、純酸素ガス雰囲気、又は純酸素ガスと不活性ガスとの混合ガス雰囲気中のいずれかの酸素含有の雰囲気中でガラス合成する工程と、これをファイバに線引き加工する工程と、得られたファイバを前記酸素含有の雰囲気中で再加熱処理する工程と、再加熱処理したファイバを室温まで徐冷する工程を具備することを特徴とする発光種Ni²⁺イオンを含有するガラスファイバの製造方法。

【請求項11】請求項1から7記載のいずれかのガラス組成物を、粉砕する工程と、得られたガラス粉末をゴム又は有機樹脂からなるバインダと混合する工程と、前記ガラスとバインダとの混合物を磁界中で圧縮成形する工程を具えることを特徴とする永久磁石特性を有するガラス組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光計測、光加工、光通信に應用されるレーザあるいは光増幅特性と、磁気計測および、磁気加工および粉末永久磁石に應用される強磁性特性を両有するNiドープガラスのガラス組成物とその製造方法さらには上記ガラス組成物を使用したガラスファイバの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガラス中に含有せしめた発光イオンの誘導放出を利用した光増幅器は、発光種イオンとして希土類元素のNd、Er、Pr等が提案されている。しかしながら、これらの発光媒質は全て希土類イオンであり、その誘導放出はマトリックスガラスとの相互作用の小さい4f軌道電子間に基づくため増幅波長域が狭いという問題があった。

【0003】一方、本発明が有する遷移金属元素のNi²⁺イオンは、誘導放出としてマトリックスガラスとの相互作用の大きい3d軌道電子間に基づくため、増幅波長域の拡大が望める。

【0004】従来、遷移金属イオンによる光通信への応用は主としてCr³⁺イオンやNi²⁺イオンを中心に展開され、これまでに、Cr³⁺、Cr⁴⁺イオンをYAGまたはY₂SiO₅およびMg₂SiO₄等の単結晶にドープし、近赤外の発光特性取得例(例えばS. P. Lunkin et al., Optical Spectroscopic, 19(1968)323)や、近赤外レーザへ

の応用例（例えば N. B. Angert, N. I. Borodin, et al, Journal of Quantum Electron. 18 (1998) 73）、また、 Ni^{2+} イオンを Y_2SiO_5 および Mg_2SiO_4 等の単結晶にドーブし、近赤外の発光特性取得例（G. Walker B. Kamaludin, T. J. Glynn, Journal of Luminescence 60&61 (1994) 123-126）等が報告されている。

【0005】一方、遷移金属イオンの光通信用光増幅器への応用は、本発明者等による Cr イオンや Ni イオンの提案例（特願平 07-118080 号、特願平 07-118081 号）があるもののその数は極めて少なく、現状は今後の研究開発の進展が強く待たれている段階にある。他の遷移金属イオンに至っては、多くは研究途上にあり、光増幅器への誘導放出の応用例は殆どない。

【0006】一般に光増幅用活性イオン種として遷移金属イオンの適用を阻む理由は、遷移金属活性イオン種を含有するガラス含成法の難易性、および合成したガラスを光ファイバ用に加工するファイバ製造技術の難易性にある。これ等の問題解決のためには、前者の場合は遷移金属の構成する多価イオン中から活性イオンのみを安定生成させる価数制御技術の確立に、後者は光通信用媒体としての光ファイバに加工するため、ホストガラスに十分な組成安定性及び熱的安定性を付与させる技術的な課題がある。

【0007】上述した Cr イオンや Ni イオンによる YAG 又は Y_2SiO_5 及び Mg_2SiO_4 等の単結晶レーザの実用例はいずれも結晶格子中にイオンを含有させたものであり、光通信媒体に要求される長尺の光ファイバに加工できないと言う欠点がある。

【0008】即ち、遷移金属イオンの光通信への応用は、イオン価数制御技術の確立と共にホストガラスの熱的安定性および化学的安定性の確立がキーポイントになる。遷移金属イオンドーブガラスについてはこれまでに多くの実用例があるが、その殆どは着色応用が中心であり、光通信への応用例は極めて少ない。Ni ドーブガラスに関しても、報告されている実用例はいずれも Ni^{2+} の着色応用に関連したものであり、本発明が提案する Ni イオンを活性イオンとするファイバ型光増幅器への応用については殆ど先行例がない。

【0009】本発明である Ni イオンドーブガラスは、ホストガラス組成の配位子場によるイオンの相互作用と熔融雰囲気での酸化還元作用および再加熱処理条件によりガラス中に 6 配位の Ni^{2+} イオンを含有する微細結晶を生成させ、この Ni^{2+} イオンによる誘導放出を利用してレーザあるいは光増幅器を招来するものであり、従来報告されている Ni ドーブガラスとはその応用目的が大きく異なる。

【0010】また、本ガラス組成物は、いずれもファイ

バ加工に必要な高いガラス安定性が付与されると共に、組成選択性が格段に広い等の優れた特徴を持っている。

【0011】この結果、本ガラス組成物は、ガラス合成とファイバ加工が容易となり、より低価格なファイバアップ材料の提供が可能である。

【0012】一方、本発明が具備する磁石特性に関しては従来、磁性微粒子を非磁性物中に分散させた複合型磁石の例として、ESD (Elongated Single Domain) 磁石、陽極酸化処理をした多孔質酸化アルミニウム皮膜中に磁性金属を充填させた磁石、およびバリウムフェライトや希土類コバルト化合物等をゴム、又は樹脂等に混入させたプラスチック磁石等が知られている。

【0013】また、非晶質構造体中に Fe_2O_3 等の磁性体を添加せしめて強磁性を出現させる手法も試みられているが、これらは有害な金属塩溶液中で電気メッキの手法を用いるか、もしくは、高温熱処理の繰り返し操作を要するなど磁石製造工程が複雑な上に使用温度に対して磁気変動が大きい欠点がある。

【0014】本発明は、上述したように異なる物性を複合して有する特徴、即ち、レーザ或いは光増幅特性と永久磁石特性等の性質の異なる物性を同一ガラス組成で具有するガラス組成物に関するものである。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】一般に、活性イオンの価数制御は、ホストガラス組成とガラス合成時およびその後に行われる再加熱処理時の酸化・還元反応により行われる。Ni イオンも、他の発光種イオンと同様にホストガラス組成やガラス合成時の雰囲気ガスにより種々の価数状態を形成するが、Ni イオンの場合、 Ni^{2+} の酸化ポテンシャルが格段に高いため、容易に Ni^{3+} が生成されるが、 Ni^{2+} は酸素配位数を異にする 2 種が存在し、その光学的特性は大きく異なる。酸素配位数が 4 のものは、 Ni^{2+} が網目形成酸化物として機能し、酸素配位数が 6 のものは、 Ni^{2+} が修飾酸化物として機能することが知られている。この酸素配位数はガラス組成、合成条件で容易に変化する。

【0016】先述した Ni^{2+} イオンを Y_2SiO_5 および Mg_2SiO_4 等の単結晶にドーブし、近赤外発光特性の取得例（G. Walker B. Kamaludin, T. J. Glynn, Journal of Luminescence 60&61 (1994) 123-126）は、結晶中に 6 配位構造の Ni^{2+} を含有せしめている。

【0017】これに対して、ガラスにおいては、ガラスを構成する各酸化物イオンはその分布が不規則に存在するため、結晶構造中と同様な 6 配位 Ni^{2+} を安定生成せしめることは極めて困難であるという問題があった。

【0018】また、磁性微粒子を非磁性物中に分散させた該複合型磁石は、従来多くの提案がなされているが

殆どが磁石製造工程が複雑な上、磁石特性の温度安定性や耐候性が十分でない欠点があった。

【0019】本発明は、前記問題点を解決するためになされたものでありレーザー発振あるいは光増幅作用を示す波長範囲が格段に広く、その中心波長が、光通信波長域にとって重要な1.3 μ m～1.5 μ m帯にあるようなレーザーあるいは光増幅器に使用できる光学特性と、粉末永久磁石に適用できる強磁性特性を備えるNi²⁺ドーブガラスのガラス組成物とその製造方法および前記ガラス組成物を使用したガラスファイバの製造方法を提供することにある。

【0020】上述したNiドーブガラスは、本発明により得られるホストガラス組成の配位子場及び再加熱処理条件によりガラス中に、発光種のNi²⁺を含有する微細結晶と強磁性の金属Ni微粒子を具有させ、Ni²⁺の誘導放出を利用して1.2 μ m～1.6 μ m帯のレーザーあるいは光増幅器への応用と、金属Ni微粒子が発現する強磁性特性を用いた粉末永久磁石に適用できるNiドーブガラスを提供することであり、従来報告されているNiドーブガラスとはその応用目的が全く異なる。

【0021】本発明の前述並びにその他の目的および新規な特徴は、本発明の記述及び図面によって明らかにする。

【0022】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明のガラス組成物は、SiO₂又はGeO₂を主たる成分とするガラス組成にNiがドーブされ、これをガラス合成条件および再加熱処理条件を制御することにより、合成したガラス中に6配位構造の発光種Ni²⁺イオン含有する微細結晶と強磁性特性を発現する金属Ni微粒子を具有して生成させることを特徴とする。

【0023】さらに、このガラス組成物は、SiO₂又はGeO₂の少なくとも1種の主成分の他に、Al₂O₃、Ga₂O₃の群から選択される少なくとも1種、これにZnOと、TiO₂およびNb₂O₅の1種以上とアルカリ金属酸化物(Li₂O、Na₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O)とアルカリ土類金属酸化物(BeO、MgO、CaO、SrO、BaO)より選択された1種以上を必須成分として含んでいることを特徴とする。

【0024】上記成分の組成は、ガラス組成物全体を基準としてSiO₂又はGeO₂の少なくとも1種が36～70モル%、Al₂O₃、Ga₂O₃の群から選ばれた少なくとも1種が2～30モル%、ZnOが10～30モル%これらの成分の合計が50～90モル%であり、これにTiO₂、Nb₂O₅の少なくとも1種を1～15モル%、K₂O、Na₂O等のアルカリ金属酸化物の1種又は2種を1～10モル%、CaO、BaO等のアルカリ土類酸化物の1種又は2種の1～25モル%を必須成分として含有すると良い。

【0025】さらに、上述のガラス組成物に含有される

アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物としてこれらの群から選択された少なくとも1種以上を、ガラス組成物全体を基準として0～35モル%含有しても良く、具体的には、アルカリ金属酸化物はガラス組成物全体を基準として、Li₂Oが0～10%、Na₂Oが0～10%、K₂Oが0～10%、Rb₂Oが0～10%、Cs₂Oが0～10%であり、かつその合計(Li₂O+Na₂O+K₂O+Rb₂O+Cs₂O)の含有量が1～10%であり、アルカリ土類金属酸化物はガラス組成物全体を基準として、BeOが0～25%、MgOが0～25%、CaOが0～25%、SrOが0～25%、BaOが0～25%であり、かつその合計(BeO+MgO+CaO+SrO+BaO)の含有量が1～25%であると良い。

【0026】また、上述のガラス組成物に添加されるNiドーバント剤としては金属NiまたはNi化合物の形で添加され、その添加量は10ppm～7wt%の範囲であることが好ましい。

【0027】さらに、本発明の6配位構造の発光種Ni²⁺および強磁性体金属Ni微粒種を含有するガラス組成物の製造方法は、1. 上述のガラス組成物の必須成分と、上記のNiドーバント剤を酸素雰囲気下で熔融してガラス合成する工程と、2. 合成されたガラスを室温まで徐冷する工程と、3. この徐冷されたガラスを酸素含有の雰囲気下で再加熱処理する工程と、4. 再加熱処理されたガラスを室温まで徐冷する工程と、を具えている。

【0028】この製造方法のガラス合成雰囲気、および再加熱処理雰囲気として、大気ガス雰囲気、又は酸素ガスと不活性ガスとの混合ガス雰囲気であることが好ましい。

【0029】さらに、永久磁石特性を有するガラス組成物の製造方法は、上述の方法で得られたガラス組成物を粉砕する工程と、得られたガラス粉末をゴムまたは有機樹脂から成るバインダと混合する工程と、前述した工程で混合したものを加圧方向と印加磁場方向とが直角になるような磁界中で圧縮成形する工程と、を具えている。

【0030】本発明のガラス組成物はレーザーまたは光増幅器に用いることができる。

【0031】これらのガラス組成物では、1.2 μ m～1.6 μ mの広い波長帯域で強い発光が得られ、これを光増幅器に用いれば、これまでになく広帯域な増幅波長領域を有する光増幅器の設計が可能となる。

【0032】

【発明の実施の形態】前記目的を達成するために、遷移金属イオンを活性イオンとするガラスの発光作用を検討していたところ、SiO₂又はGeO₂の少なくとも1種を主要組成とする多成分ガラス組成に、発光種としてのNiイオンを含有させ、大気又は酸素ガスとHe、N、e、Ar、Kr、Xe等の不活性ガスの内から選ばれる

少なくとも1種のガスとの混合ガスによる酸化還元平衡の制御によりガラス合成を行い、次いで500℃以上で再加熱処理を行ったところ、発光波長範囲が1.2μm～1.6μm帯のブロードな発光特性を発現するNi²⁺イオンと、強磁性を発現する金属Ni微粒子を効率よく分散含有せしめることを見出した。

【0033】これらのガラス組成物では、図1に示すような1.2μm～1.6μmの広帯域な波長帯域で強い発光が得られ、この特性を応用すればこれまでになく広帯域な増幅波長領域を有する光増幅器の製造が可能である。

【0034】また、Niイオンはその一部が金属Ni微粒子として生成し、図2に示すような強磁性特性を発現する。従って、これらの磁性微粒子分散ガラスを粉末状に粉碎加工すれば磁性粉末を得ることができ、これを圧縮成形すれば粉末磁石の製造が可能である。

【0035】ここで、図1は後述する表1～表4のガラス組成物を1.06μmのYAGレーザで励起した時の発光スペクトルを示す図、また図2は表1中の組成番号1のガラス組成物を試料振動型磁気測定器により測定した時のヒステリシス曲線を示す図である。

【0036】即ち、本発明は、SiO₂又はGeO₂を主要組成とするガラス組成物中にNiイオンを含有させ、これを大気等の酸素雰囲気ガス中でガラス合成し、次いで酸素雰囲気下において500℃以上の再加熱処理を施すことにより、このガラス中に6配位構造の発光種Ni²⁺イオンを含有する微細結晶と金属Ni微粒子を共存して生成させ、前記Ni²⁺イオンによる広帯域発光特性を応用した1.2μm～1.6μmの広帯域な光増幅器と金属Ni微粒子の発現する強磁性特性を用いた粉末永久磁石の提供に関係するものである。

【0037】以下、さらに本発明の詳細を説明する。

【0038】本発明の基本的なガラス組成物の構成は以下のとおりである。

【0039】（ガラス組成）

1. SiO₂又はGeO₂の少なくとも1種を主成分として36モル%以上、好ましくは36～70モル%、
2. Al₂O₃又はGa₂O₃よりなる群から選択される1種又は2種の3b族金属酸化物を4～30モル%、
3. ZnOを10～30モル%含有し、上記成分の合計が50～90モル%、これに
4. TiO₂およびNb₂O₅の1種又は2種を1～15モル%含有し、
5. K₂O、Na₂O等のアルカリ金属酸化物の1種または2種を1～10モル%と、
6. CaOまたはMgO等のアルカリ土類金属酸化物の1種または2種の1～25モル%を必須成分として含んでいる。
7. さらに、ガラス形成範囲の拡大とガラス安定性のためPbOおよびP₂O₅を0～10モル%、

8. 熱還元剤として、Sb₂O₃又はAs₂O₃を0～5モル%、

9. 屈折率制御のため、Y₂O₃またはLa₂O₃を0～5モル%含有し、その合計が100モル%になるようにする。

【0040】このガラス組成物に、ドーパントとしてNiイオンを添加させる。

【0041】これらの組成で構成されるNiドーパガラスは、ガラス中に発光イオン種であるNi²⁺イオンと金属Ni微粒子を含有せしめることを特徴とする。

【0042】これらのガラス組成物は構成元素の面から以下の3つに大別できる。

【0043】（ガラス組成第1グループ）第1のグループは、例えば次のような組成が挙げられる。[SiO₂+Al₂O₃+ZnO+TiO₂+R₂O+RO]が90～100mol%、好ましくは90～95mol%であるガラス組成物である。ここで、R₂Oはアルカリ金属酸化物、ROはアルカリ土類酸化物を示す。また、成分全体のmol%を大括弧[]内に示す。

【0044】ここでSiO₂はGeO₂に、Al₂O₃はGa₂O₃、TiO₂はNb₂O₅に一部又は全面置換を可能とする。

【0045】この第1のグループは、SiO₂又はGeO₂主成分として、これに3b金属であるAl₂O₃、Ga₂O₃より選択された少なくとも1種を4～30%、ZnOを10～30%含有したガラス系にTiO₂及びNb₂O₅を1～10%、アルカリ金属酸化物の一種以上とアルカリ土類酸化物の一種以上をそれぞれ1～20%含有したガラス組成物である。このガラス組成物の特徴は、主成分とする多量のSi⁴⁺およびAl³⁺、Zn²⁺等のガラス形成イオンとTi⁴⁺およびNb⁵⁺イオン、アルカリイオンにより発光種である6配位Ni²⁺イオンの電荷補償を行う。

【0046】（組成第2グループ）2番目のグループには、以下のような組成が挙げられる。主な組成を表4に示す。[SiO₂+Al₂O₃+ZnO+TiO₂+PbO+R₂O+RO+Y₂O₃]が90～100mol%、好ましくは90～95mol%、[SiO₂+Al₂O₃+ZnO+Ta₂O₅+PbO+R₂O+RO+La₂O₃]が90～100mol%、好ましくは90～95mol%、このグループは、SiO₂、Al₂O₃、ZnOを主成分として、これにTiO₂又はNb₂O₅を1～10%含有し、これにY₂O₃（酸化イットリウム）およびLa₂O₃（酸化ランタン）等の3a族金属イオンを導入したガラス組成物である。このガラス系においても、Ni²⁺イオンと金属Ni微細粒子が生成され、該記の広帯域な発光特性及び強磁性特性を両有できる。

【0047】この組成物では前記第1グループのガラス組成物に比べ、発光特性、およびガラス化形成範囲に影響を与えることなく、高い屈折率特性を付与できる。従

って、前記第1グループのガラス組成と組み合わせれば光ファイバ用のコア母材に適用できる。いずれにしても、このガラス組成物では、前記一番目の組成グループと同様の広帯域な発光特性及び強磁性特性を具有できる。

【0048】(組成第3グループ) この第3グループは、前記第1グループの組成から、アルカリ金属酸化物又はアルカリ土類酸化物のいずれか一方を除いた組成に必須成分として酸化鉛を含むガラス組成物であり、以下に示される。 $[\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{TiO}_2 + \text{PbO} + \text{RO}]$ が90~100mol%、好ましくは90~95mol%、 $[\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{TiO}_2 + \text{PbO} + \text{R}_2\text{O}]$ が90~100mol%、好ましくは90~95mol%、このガラス系においても前記第一番目のグループと同様に該記の広帯域な発光特性及び強磁性特性を具有できる。

【0049】このガラス組成においては、前記第1グループの組成と同様にアルカリイオン量の増加と共にガラス融体中に生成される6配位構造 Ni^{2+} イオン含有量は減少傾向を示す。従って、発光種である6配位の Ni^{2+} イオンをガラス中に効率よく含有せしめるためには、ガラス組成として含有されるアルカリイオンの組成比率を最適範囲に調整することが好ましい。また、 PbO の添加量を増加したガラス組成では溶融温度の低下と共に、溶融ガラスは低粘性化となり、より細かなガラスロッド形成が可能となる。

【0050】(ドーバント剤) 表1および表3~4のガラス組成物に含有される Ni ドーバントは、金属 Ni および Ni 酸化物(NiO)、 Ni 硫化物($\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、 Ni 塩化物(NiCl_2 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸 Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、炭酸 Ni (NiCO_3)および水酸化 Ni ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)を用いた。

【0051】ドーバした Ni イオンは、ガラス中の様々なサイトに応じた価数状態を形成するが、本発明のガラス組成を用いた場合、全てのドーバント剤で発光種イオンによる1.2~1.6 μm の範囲にわたる広い波長帯域での発光特性と、強磁性微粒子による強磁性特性が得られることを確認した。特に、酸化物をドーバントに用いたガラスは、発光強度および残留磁束密度が一段と増大する。

【0052】前記ガラス中のドーバントイオンの価数状態は、 Ni イオンの場合イオンの大部分は Ni^{2+} を形成し、一部が Ni^+ 、 Ni^{3+} 等の状態で存在している。

【0053】 Ni のドーバ量は、重量基準で10ppm~7wt%、最適添加量範囲は500~1000ppmである。ドーバ量がこの範囲より少ないと発光イオン密度の低下によりその添加効果はなく、一方、前記範囲を超えると添加効果は大幅に減少する。

【0054】以上、説明したガラス組成物と上記ドーバ

ント剤で構成されるガラスは、各 Ni ドーバントにおいてドーバ量が10ppm以上であれば(いずれも図1と同様な蛍光スペクトルを示し、かつ、YAGレーザ励起により、1.2~1.7 μm の範囲の波長域においてレーザ発振が確認され、また、 Ni のドーバント濃度が1000ppm以上のガラスでは粉末永久磁石に適用可能な強磁性特性が発現する。

【0055】(ガラス合成雰囲気) 本発明ガラス組成物のガラス合成時の溶融雰囲気ガス組成としては、酸素又は大気ガス等の酸化性雰囲気をを用いる。

【0056】 Ni ドーバガラスに含有される発光種の6配位 Ni^{2+} イオン密度はガラス合成時の酸素雰囲気中に依存するものの、酸素ガス濃度が20体積%以上の範囲では、6配位 Ni^{2+} イオンの生成率は殆ど100%領域にあり、高い発光特性が維持される。即ち、本ガラス組成物はガラス合成時の溶融雰囲気ガスとして、特段の雰囲気制御を必要としない大気ガスをを用いる利点を持つ。

【0057】(再加熱処理雰囲気) また、再加熱処理時の雰囲気ガス組成は、厳密に雰囲気中の酸素分圧を制御せしめる必要はなく、大気ガス又は不活性ガスと純酸素ガスとの混合ガスである1~100%酸素ガス雰囲気が用いられる。

【0058】この再加熱処理では雰囲気ガスからガラス中への酸素ガスの拡散律速により、ガラス組成物中に酸素イオンが導入され、処理温度の上昇と共にガラス内部に微細結晶を晶出し始め、この微結晶内に6配位の Ni^{2+} が生成する。

【0059】結晶場では、4配位 Ni^{2+} より6配位 Ni^{2+} が化学的安定となるため、微細結晶内の Ni^{2+} は配位数が4から6に変化する。この微細結晶は、500℃付近から析出し始め、処理温度が550℃~700℃の温度範囲では急激に増大する。

【0060】再加熱処理温度が750℃以上では結晶サイズが粗大化し、ガラスの透過性が低下する。

【0061】したがって、再加熱処理を550℃~700℃の範囲において施すことにより、ガラス中の6配位 Ni^{2+} 発光イオン密度は増加しその発光強度は増大する。処理温度がこの範囲以外では結晶生成反応が変化し、4配位 Ni^{2+} から6配位 Ni^{2+} への配位数変化は大幅に低下する。

【0062】なお、 Sb_2O_3 の熱還元剤をガラス組成に添加することにより、該記の再加熱処理段階で合成される6配位 Ni^{2+} イオン密度は増加する。 Ni ドーバガラスの合成は上記のアニール処理条件に加えてこれらの熱還元剤との併用が好ましい。

【0063】つまり、再加熱処理において、その処理温度と前述したような酸化性雰囲気ガスの制御により、ガラス中に残留している Ni^{2+} の配位数を4から6に制御することができる。この結果として、再加熱処理を施すことにより6配位 Ni^{2+} のイオン密度が増加することと

なる。

【0064】(Niドープガラスの製造方法)本発明のガラス組成物は次のように坩堝熔融法を用いて製造する。

1. SiO_2 又は GeO_2 の少なくとも1種を主成分として
2. Al_2O_3 又は Ga_2O_3 から選択される1種の3b族金属酸化物、および
3. ZnO を合わせた合計が50～80モル%含有し、これに
4. TiO_2 および Nb_2O_5 の1種又は2種を1～15モル%含有し、さらに
5. アルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物の1種又は2種を0～20モル%含有し、
6. また、ガラス化安定元素として PbO 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 を、屈折率制御元素と Y_2O_3 、 La_2O_3 等含有し、
7. これにドーバント剤として、金属Ni、Ni酸化物、Ni硫化物、Ni塩化物、硝酸Ni、水酸化NiおよびNi有機物等から選ばれる1種、又は2種以上を10ppm～7wt%原料組成に添加し、十分に混合する。

【0065】その後、ガラス合成温度を1450～1600℃の範囲に制御し、大気又は酸素ガス又は酸素ガスとHe、Ne、Ar、Kr、Xe等の不活性ガスの内から選ばれる少なくとも1種のガスとの混合ガス雰囲気下でガラス合成を行う。

【0066】このガラス合成に用いた雰囲気ガスは、前述したガス種からなり、これを酸化雰囲気として用いるために、大気および前記不活性ガス中に純酸素ガスを体積%で1～100%の範囲で混合する。

【0067】このガラス合成状態で、雰囲気ガスの混合比率およびガス種の組み合わせにより、ガラス融液中に Ni^{2+} 、 Ni^+ 、 Ni^{3+} 等のNiイオンと金属Ni微粒子を生成させる。

【0068】合成したガラス融液は大気中、酸素ガス中、又は酸素ガスと不活性ガスとの混合ガス中で2℃～5℃冷却速度で室温まで冷却する。この冷却処理過程で、ガラス中に6配位 Ni^{2+} を含有する微細結晶を析出させる。

【0069】次に合成したガラスは、ガラス転移温度以上、結晶化温度以下の500～700℃の温度範囲で1時間以上の再加熱処理が行われる。この再加熱処理の雰囲気ガスとして大気、又は酸素ガスと酸素とHe、Ne、Ar、Kr、Xe等の不活性ガスの内から選ばれる少なくとも1種のガスとの混合ガスを用いる。この再加熱処理によりガラス内に6配位 Ni^{2+} を含有する微細結晶を再析出させ、活性イオン密度の増大を図る。

【0070】この雰囲気ガスとして大気または酸素および酸素とHe、Ne、Ar、Kr、Xe等の不活性ガスの内から選ばれる少なくとも1種のガスとの混合ガス雰

囲気下で0.5～2℃/minの冷却速度で室温まで徐冷させる。

【0071】図3は、本発明の6配位の Ni^{2+} を含有する微結晶の透過電子顕微鏡画像の模式図である。図3において、1は微結晶分散ガラス、2は微結晶のセル構造である。

【0072】図示するように、Niドープガラス中には、長さ約20～40nm、幅約10～30nmのサイズからなる楕円状の結晶セルがランダムな状態で分布する。図1の蛍光特性は、このセルに含まれる6配位の Ni^{2+} の発光に起因する。また、このガラス中には、後述する金属Ni微粒子がランダムな状態で含有されている。

【0073】このようにして、ガラス中に発光種となる Ni^{2+} と強磁性物質の金属Ni微粒子を生成させ、レーザおよび光増幅特性と永久磁石特性とを具有させることができる。

【0074】この結果、本ガラス組成物では、図1に示すような1.2μm～1.6μmの範囲の広い波長帯域で得られる発光特性と、図2に示すような強磁性特性とを有する。従って、前記発光特性を光増幅器に応用すれば、これまでになく増幅波長範囲の広い光増幅器の設計が可能である。また、前記強磁性特性を有するガラスを粉末状に粉碎加工すれば磁性粉末を得ることができ、これを圧縮成形すれば粉末磁石の製造が可能である。

【0075】(ファイバ作製法)ファイバ作製法としては、ロッドインチューブ法または、2重坩堝法を用い、クラッドガラスにはドーバントを含まないガラス組成表1の組成番号1のガラスを、母材ガラスにはPbOまたは Y_2O_3 、 La_2O_3 等の3a族金属の添加により高屈折率特性を付与した本発明ガラス組成物を母材組成ガラスとして、線引きする方法が適用できた。

【0076】(レーザ特性)本発明によるガラス組成物は、バルク状態でレーザあるいは光増幅作用を示すが、コア部を中心とした領域にNiイオンをドーブした光導波路あるいは光ファイバにおいても同様の作用を示した。

【0077】(ガラスの熱安定性) CaO 、 MgO 等の2価のアルカリ土類酸化物の添加量の増大によりガラスの安定性が大きく改善されると共に、ガラス化形成範囲の拡大が図れる。

【0078】また、 Al_2O_3 の一部を他の3価イオンに置換することによっても前記1価イオン添加効果と同様の熱安定特性の調整が可能である。

【0079】(金属Ni微粒子による強磁性体)本発明の金属Ni微粒子からなる強磁性体について記す。

【0080】ガラスの合成過程でドーバントの一部は強磁性体の金属Ni微粒子を生成し、図2に示すような強磁性特性を発現する。この強磁性体の金属Ni微粒子生成は、ガラス合成雰囲気およびガラス組成により変動す

る。中でもアルカリ土類金属酸化物を含有するガラス組成物では金属Ni微粒子の生成効率が著しく増大し、磁気特性は向上する。

【0081】図4は、本発明のNi金属微粒子の透過電子顕微鏡画像の模式図である。図4において、1はNi微粒子分散ガラス、2はNi微粒子のセル構造、3はNi微粒子である。

【0082】図示するように、Niドーパガラス中には、長さ約50～80nm、幅約20～30nmのサイズからなる針状のNi微粒子セルがランダムな状態で分布する。図2の磁気特性は、このセルに含まれるNi微粒子3の発現に起因するが、個々のNi微粒子3は周囲のガラスに被覆された状態であるため、粉碎においてもNi微粒子3同士が直接合体することなく、磁氣的相互作用に起因する保持力の急激な低下を防止することができる特徴を持っている。

【0083】（粉末永久磁石の製造法）該記に示したガラス製造法によりNi微粒子含有ガラスを合成した後、このガラスを粉碎加工し、着磁処理を施せば好適な磁性粉末を得ることができる。

*20

ガラス組成表1

組成 番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
分子式										
SiO ₂	51	48.5	46	43.5	41	36	68	70	44	48
GeO ₂										
PbO	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8				
Al ₂ O ₃	13	13	13	13	13	13	10	10	16	16
Ga ₂ O ₃										
ZnO	21	21	21	21	21	21	12	10	24	22
TiO ₂	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	4	4	4	4
Nb ₂ O ₅										
Li ₂ O										
Na ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
K ₂ O	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
MgO							5	5	5	3
CaO	5	7.5	10	12.5	15	20			3	3
Sc ₂ O ₃										
Y ₂ O ₃										
La ₂ O ₃										
Ni(ppm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

*【0084】本発明の粉末磁石は、これらのガラスを約1μm以下の微粉末に粉碎した後、加圧方向と印加磁場が直角になるように磁界中で圧縮成形し、これをゴム又は熱硬化性の有機樹脂をバインダに用いて固化し永久磁石を得ることができる。

【0085】本発明の粉末永久磁石は、該記の従来磁石と異なり温度変化に対しても磁気変動がなく、耐候性にも優れ、しかも圧粉処理においても保磁力が低下しないと共に製造が容易な特徴を有している。

10 【0086】

【実施例】以下、表及び図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0087】本発明の一実施の形態の光増幅器用ガラス組成物の組成を表1～表4に示す。単位はモル%で表示した。なお、実施の形態を説明するための全図において、同一機能を有するものは同一符号を付け、その繰り返しの説明は省略する。

【0088】

【表1】

ガラス組成表2

組成 番号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
分子式										
SiO ₂	54	50	46	42	38	54	50	46	42	38
GeO ₂										
PbO	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al ₂ O ₃	8	12	16	20	24	16	16	16	16	16
Ga ₂ O ₃										
ZnO	18	18	18	18	18	10	14	18	22	26
TiO ₂	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Nb ₂ O ₅										
Li ₂ O	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Na ₂ O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
K ₂ O	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
MgO										
CaO	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Y ₂ O ₃										
La ₂ O ₃										
Ni(ppm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

【0090】

【表3】

ガラス組成表3

組成 番号	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
分子式										
SiO ₂	50	50	50	50	50	50	40	40	40	40
GeO ₂							13	11	9	7
PbO	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Al ₂ O ₃	16	14.4	12.8	11.2	9.6	8	16	16	16	16
Ga ₂ O ₃		1.6	3.2	4.8	6.4	8				
ZnO	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
TiO ₂	5	5	5	5	5	5	3	5	7	9
Nb ₂ O ₅										
Li ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Na ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
K ₂ O	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
MgO										
CaO	6	6	6	6	6	6	5	5	5	5
SrO										
BaO										
Y ₂ O ₃										
La ₂ O ₃										
Ni(ppm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

【0091】

【表4】

ガラス組成表4

組成 番号	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
分子式										
SiO ₂	50	50	50	50	46	46	46	48	48	43
GeO ₂										
PbO	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al ₂ O ₃	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
Ga ₂ O ₃										
ZnO	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
TiO ₂	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Nb ₂ O ₅										
Li ₂ O										
Na ₂ O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
K ₂ O	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
MgO	3			2	2					
CaO	3	3	3	2	2	5	5	5	5	5
SrO		3		2	2					5
BaO			3		4					
Y ₂ O ₃						5	5	3		
La ₂ O ₃									3	3
Ni(ppm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

【0092】

【実施例1】本発明の一実施形態（実施形態1）のガラス組成物は、ガラス組成番号1に示すガラス組成物（モル％）を以下の方法により合成した。

【0093】まず、ホストガラスのガラス原料であるSiO₂、PbO、Al₂O₃、ZnO、TiO₂、Na₂O、K₂O、MgO、CaO等の酸化物粉末を秤量した後ドーバント剤であるNiO酸化物の1000ppmを上記ホストガラス組成原料に加えて、これを瑪瑙乳鉢中で十分に混合した後、所定の量を白金製の坩堝に入れ、雰囲気ガスに大気ガスを用い、このガス気流中で、室温から2℃/min～20℃/minの昇温速度で加熱し、1000℃で1時間保持しガラス原料中の水分および吸着ガスを脱気させた後、2℃/min～20℃/minの昇温速度で1500～1600℃まで加熱制御し、同温度で60～90分間保持し熔融合成した。熔融合成したガラス融液は、600～750℃に余熱した鉄板上に流し出し室温まで自然冷却した。

【0094】次に、雰囲気ガスを大気ガス又は酸素ガス

とする電気炉中において600～750℃で10時間保持し、その後0.5℃/min～2℃/minの速度で室温まで徐冷した。徐冷したガラスは10mm×20mm×2mmの板状に切り出し、切削面を6000番相当までの研磨を行った。

【0095】同様にして表1および表2に記載のガラス組成物2～19についてもNiドーブガラスを製造した。

【0096】（発光特性）合成したNiドーブガラスの蛍光測定は、発振波長が1.06μmのYAGレーザ光を励起光に用い、冷却Geを検出器とした分光光学系により1100～1700nmまでの波長範囲を測定したところ、図1と同様な蛍光スペクトルが得られた。

【0097】また、発光強度に及ぼす熔融雰囲気の影響を調べるため、ガラス組成番号1、2について、ガラス合成雰囲気条件を変えてNiドーブガラスを製造した。このガラス系の蛍光測定結果を表5に示す。

【0098】

【表5】

ガラス組成番号	測定番号	合成雰囲気		再加熱処理雰囲気		発光波長範囲(μm)	中心波長(μm)	発光強度測定番号1を基準
		不活性ガス種	酸素濃度%	不活性ガス種	酸素濃度%			
1	1	—	大気	—	大気	1.1~1.7	1.4	1.0
1	2	He	5	—	大気	1.1~1.7	1.4	0.06
1	3	He	10	—	大気	1.1~1.7	1.4	0.1
1	4	He	20	—	大気	1.1~1.7	1.4	1.0
1	5	He	50	—	大気	1.1~1.7	1.4	1.0
2	6	—	大気	—	大気	1.1~1.7	1.4	1.0
2	7	He	10	—	大気	1.1~1.7	1.4	0.1
2	8	He	20	—	大気	1.1~1.7	1.4	1.0
2	9	He	50	—	大気	1.1~1.7	1.4	1.0
2	10	—	100	—	大気	1.1~1.7	1.4	1.0

【0099】表5に示すように、発光強度は、熔融雰囲気中の酸素濃度が20%以上の条件では急激に増大する。即ち、本発明ガラス組成物は、雰囲気ガスに大気ガスを用いてガラス合成を行っても高い発光強度を有するガラスが製造できることがわかる。

【0100】さらに、ドーパント量による発光強度の影響

* 響を調べるため、ガラス組成表1に示すガラス組成番号1について、ドーパント剤の量を変えてNiドーパントガラスを製造した。このガラス系の蛍光測定結果を表6に示す。

【0101】

【表6】

組成番号	蛍光測定番号	Niドーパント量(ppm)	発光波長範囲(μm)	中心波長(μm)	発光強度比測定番号14を基準
1	11	50	1.1~1.7	1.40	0.1
1	12	100	1.1~1.7	1.40	0.2
1	13	500	1.1~1.7	1.40	1.0
1	14	1000	1.1~1.7	1.40	1.0
1	15	2000	1.1~1.7	1.40	0.8
1	16	3000	1.1~1.7	1.40	0.6
1	17	5000	1.1~1.7	1.40	0.2

【0102】表から明らかなように、蛍光強度はドーパント量の増加と共に増大し、ドーパント量が500ppm~1000ppmで最大となり、さらにドーパント量が増加すると緩やかに減少傾向を示した。従って、ドーパント量の最適範囲は、500ppm~1000ppmであることが分かる。

【0103】次に、ガラス組成物中のアルカリ土類組成量を変化させたガラス組成番号1~8について、蛍光測定と示差熱分析を行った。蛍光測定結果を表7に、示差熱分析結果を表8に示す。

【0104】

【表7】

ガラス組成番号	蛍光測定番号	CaO組成(モル%)	発光波長範囲(μm)	中心波長(μm)	発光強度比測定番号18基準
1-1	18	-	1.1~1.7	1.4	1.0
1	19	5	1.1~1.7	1.4	1.5
2	20	7.5	1.1~1.7	1.4	1.3
3	21	10	1.1~1.7	1.4	1.2
4	22	12.5	1.1~1.7	1.4	1.1
5	23	15	1.1~1.7	1.4	0.55
6	24	20	1.1~1.7	1.4	0.27
6-1	25	25	1.1~1.7	1.4	0.2

【0105】

* * 【表8】

ガラス組成番号	測定番号	CaO組成(モル%)	熔融温度($^{\circ}\text{C}$)	T _x -T _g ($^{\circ}\text{C}$)
1-1	26	-	1510	75.3
1	27	5	1480	100.2
2	28	7.5	1465	105.3
3	29	10	1460	113.2
4	30	12.5	1450	120.2
5	31	15	1440	125.0
6	32	20	1430	147.0
6-1	33	25	1410	177.0

【0106】表7に示すように、アルカリ土類組成による蛍光強度は、アルカリ土類組成の増加と共に増加し、5モル%組成で最大値となりその後ゆるやかに減少するが、12.5モル%組成の範囲では、いずれもアルカリ土類組成添加効果が維持されることがわかる。

【0107】これに対して、アルカリ土類組成が15モル%組成では蛍光強度は約1/2程度に、20モル%組成では約1/4と急激に減少する。

【0108】一方、表8に示したようにガラスの熱特性は、アルカリ土類組成の増加と共にT_x（結晶化温度）-T_g（ガラス転移温度）の値は概ね正比例的に増加する。即ち、請求項1に示されるガラス組成物に含まれるアルカリ土類組成を増加することにより、ガラスの熱安定性は改善されることが分かる。

【0109】（レーザ特性）合成したガラスを直系2m

30 m、長さ20mmに切断後、端面を研磨し中心波長1.4 μm の狭帯域フィルタを備えたレーザ共振器内に固定した。片側より1.06 μm YAGレーザ光を200mw入射したところ100mwの出力が得られた。この時の発振波長は1.4 μm 、線幅は0.01 μm 以下であった。また、ガラス組成表1～表4のガラス組成は何れもレーザ発振した。

【0110】次に、蛍光強度のTiO₂組成依存性を調べるため、TiO₂組成の異なるガラス組成番号27～30について蛍光測定を行った。測定結果を表9に示す。なお組成番号27-1は、組成番号27を基準としてTiO₂組成量を変化させたものである。

【0111】

【表9】

ガラス組成番号	測定番号	TiO ₂ 組成(モル%)	発光波長範囲(μm)	中心波長(μm)	発光強度比組成番号1を基準
27-1	34	1	1.1~1.7	1.4	0.2
27	35	3	1.1~1.7	1.4	0.5
28	36	5	1.1~1.7	1.4	1.0
29	37	7	1.1~1.7	1.4	1.0
30	38	9	1.1~1.7	1.4	0.7

【0112】このガラス系の発光強度は、TiO₂組成と共に増大し、TiO₂組成が5モル%付近で最大値を示し、さらにTiO₂組成が増加すると緩やかに減少する傾向を示す。

【0113】また、このガラス系ではTiO₂組成の増加と共にレーザの発振効率が改善され、TiO₂組成が4~7mol%のガラス組成物では発振効率が著しく増加した。

【0114】上記に記載した発光およびレーザ特性は、ガラス組成および再加熱処理温度により大きく変化した、これはガラス組成および雰囲気ガス組成により発光イオンとなる6配位Ni²⁺イオンの含有量が大きく変動するためである。本発明であるレーザおよび光増幅用組*

* 成物の製造法によれば、ガラス組成としてSiO₂、Al₂O₃、ZnOを主要組成に用い、これにTiO₂又はNb₂O₅とアルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物を添加し、これをガラス合成時の雰囲気ガス条件を制御し、さらに、再加熱処理時の処理温度と処理雰囲気を制御することにより、ガラス中に発光イオンとなる6配位Ni²⁺を含有する微細結晶を生成させると共に強磁性体を発現する金属Ni微細粒子を合成できた。

20 【0115】表10には、ガラス組成番号1を用いた再加熱工程の処理温度条件によるガラスの蛍光測定結果を示す。なお、処理雰囲気には大気ガスを用いた。

【0116】

【表10】

ガラス組成番号	測定番号	再加熱処理温度(℃)	発光波長範囲(μm)	中心波長(μm)	発光強度比組成番号44を基準
1	39	再加熱処理なし	1.1~1.7	1.40	0.3
1	40	400	1.1~1.7	1.40	0.3
1	41	500	1.1~1.7	1.40	0.4
1	42	550	1.1~1.7	1.40	0.5
1	43	600	1.1~1.7	1.40	0.8
1	44	650	1.1~1.7	1.40	1.0
1	45	700	1.1~1.7	1.40	1.0
1	46	750	1.1~1.7	1.40	0.8

【0117】ガラスの蛍光強度は、再加熱処理温度が400℃付近では全く変化しないが、500℃付近から徐々に増加し始め、650℃~700℃で最大となりその値は約3倍以上にも達する。

【0118】再加熱処理温度が750℃以上では結晶サイズが粗大化し、蛍光強度は緩やかに減少すると共に、ガラスの透過性も低下する。前述したように650℃~700℃の再加熱処理温度における蛍光強度は、ガラス合成状態に比較して約3倍以上にも増加する。従って、

再加熱処理を650℃~700℃の範囲で施すことにより、ガラス中の6配位Ni²⁺発光イオン密度は増加し、その結果として発光強度を著しく増大させることができる。処理温度がこの範囲以外では結晶析出反応が変化し、4配位Ni²⁺から6配位Ni²⁺への配位数変化は大幅に低下すると考えられる。

【0119】(ファイバ製造)ファイバ作製法は、ロッドインチューブ法を用い、クラッドガラスには、ドーパントを含まないガラス組成表1に示した組成番号1のガ

ラスを用い、コアガラスとして、 PbO または、 Y_2O_3 、 La_2O_3 等の3a族金属を添加し高屈折率特性を付与した表1～表3の本発明ガラス組成物を入れ、線引きする方法が適用できた。

【0120】(永久磁石の製造方法)合成した1および7のガラスを、ボールミル又はスタンプミル粉碎器を用いて粉碎し、粉碎粒子サイズが $1\mu m$ 以下のガラス粉末に加工し、これをゴム又はエポキシ樹脂、或いはフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂と混練し、この混合物を非磁性金型内に入れ加圧方向と印加磁場方向とを直角にし、

加圧力 3 ton/cm^2 、印加磁場 15 KG の条件で圧縮成形した。

【0121】この圧縮成形体を空気中で $120^\circ\text{C}\times 1$ 時間加熱し固化した。

【0122】この磁石はガラス試料番号1の場合、密度が 4.0 g/cm^3 、磁気特性は飽和磁化($4\pi I_s$) 82 G 、残留磁束密度($4\pi I_r$) 67 G 、保磁力 4650 e であった。

*

ガラス組成番号	測定番号	Al_2O_3 組成(モル%)	ZnO 組成(モル%)	発光波長範囲(μm)	中心波長(μm)	発光強度比組成番号1を基準
11	47	8	18	1.1~1.7	1.4	0.8
12	48	12	18	1.1~1.7	1.4	1.0
13	49	16	18	1.1~1.7	1.4	1.1
14	50	20	18	1.1~1.7	1.4	1.0
15	51	24	18	1.1~1.7	1.4	1.0
16	52	16	10	1.1~1.7	1.4	0.8
17	53	16	14	1.1~1.7	1.4	1.0
18	54	16	18	1.1~1.7	1.4	1.1
19	55	16	22	1.1~1.7	1.4	1.1
20	56	16	26	1.1~1.7	1.4	1.0

【0128】表から明らかなように、蛍光強度は低 Al_2O_3 組成および低 ZnO 組成側で若干低下するものの、 Al_2O_3 組成が8モル%～24モル%、 ZnO 組成が10モル%～26モル%組成範囲では大きな増減は見られない。即ち、 Al_2O_3 組成および ZnO 組成を異にする広範囲なガラス組成物において、概ね同様な値の発光強度特性を有するガラスが得られることがわかる。

【0129】このガラス組成物においても前記実施例1の方法でファイバ化が図られ、かつ前記実施例1と同様な発振効率を持つレーザ特性がおよび磁気特性が得られた。

*【0123】また、ガラス試料番号7の場合、密度が 4.2 g/cm^3 、磁気特性は飽和磁化($4\pi I_s$) 111 G 、残留磁束密度($4\pi I_r$) 82 G 、保磁力 3500 e であった。

【0124】なお、磁石作成時の加圧力を増すと密度が向上するため、飽和磁化、残留磁化が増大し磁石の品質が向上する。

【0125】

【実施例2】本発明の他の実施形態2は、 Al_2O_3 と ZnO 組成を変化させたガラス組成表2のガラス組成番号11～20の組成を秤量し、これを瑪瑙乳鉢中で十分に混合した後、所定の量を白金製の坩堝に入れ、雰囲気ガスに純酸素ガスを用い前記実施形態1と同様の方法により合成した。

【0126】合成したガラスの蛍光測定結果を、表11に示す。

【0127】

【表11】

【0130】

【実施例3】本発明の他の実施形態3は、 Al_2O_3 組成の一部を Ga_2O_3 組成で置換したガラス組成表3のガラス組成番号21～26の組成を秤量し、これを瑪瑙乳鉢中で十分に混合した後、所定の量を白金製の坩堝に入れ、雰囲気ガスに純酸素ガスを用い前記実施形態1と同様の方法により合成した。

【0131】合成したガラスの蛍光測定結果を、表12に示す。

【0132】

【表12】

ガラス組成番号	測定番号	Ga ₂ O ₃ 置換量 Ga ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃ +Ga ₂ O ₃	CaO組成 (mol%)	発光波長 範囲 (μm)	中心波長 (μm)	発光強度比 組成番号1を基準
1	57	0	5	1.1~1.7	1.4	1.0
21	58	0.1	5	1.1~1.7	1.4	1.2
22	59	0.2	5	1.1~1.7	1.4	1.7
23	60	0.3	5	1.1~1.7	1.4	2.0
24	61	0.4	5	1.1~1.7	1.4	2.2
25	62	0.5	5	1.1~1.7	1.4	2.5

【0133】これらのガラス組成物の蛍光強度は、Ga₂O₃組成の置換量が増加すると共に急激に増大し、Ga₂O₃組成の置換量が30at%のガラス組成物ではGa₂O₃無添加組成に比較して2倍に、Ga₂O₃組成の置換量が50at%のガラス組成物では2.5倍にも達する。従って、ガラス組成を高Ga₂O₃組成に調整することにより、ガラスに高発光強度特性が付与できることがわかる。

【0134】このガラス組成物においても前記実施例1の方法でファイバ化が図られ、かつ前記実施例1と同様な発振効率を持つレーザ特性および磁気特性が得られた。

【0135】

【実施例4】本発明の他の実施形態4は、前記ガラス組*

*成表4のガラス組成番号36~40の組成を秤量し、これを瑪瑙乳鉢中で十分に混合した後、所定の量を白金製の坩堝に入れ、雰囲気ガスに純酸素ガスを用い前記実施形態1と同様の方法により合成した。

【0136】このガラス系は必須要素にY₂O₃およびLa₂O₃組成を加えたガラス組成物である。

【0137】このガラス組成物においても、図1と同様な蛍光スペクトルが得られた。このガラス系では、Y₂O₃、およびLa₂O₃組成の増加、および最適な雰囲気ガス組成の組み合わせにより表13に示すように蛍光強度の増大が達成できた。

【0138】

【表13】

ホスト組成番号	測定番号	アルカリ土類組成 (mol%)		Y ₂ O ₃ 、 La ₂ O ₃ 組成	発光波長範囲 (μm)	中心波長 (μm)	発光強度比 組成番号1を基準
31	63	MgO=3%	CaO=3%	-	1.1~1.7	1.4	1.2
32	64	CsO=3%	SrO=3%	-	1.1~1.7	1.4	1.2
33	65	CaO=3%	BaO=3%	-	1.1~1.7	1.4	1.2
34	66	MgO=2% CaO=2%	SrO=2%	-	1.1~1.7	1.4	1.2
35	67	MgO=2% CaO=2%	SrO=2% BaO=4%	-	1.1~1.7	1.4	1.0
36	68	CaO=5%	-	-	1.1~1.7	1.4	0.9
37	69	CaO=5%	-	-	1.1~1.7	1.4	0.8
38	70	CaO=5%	-	Y ₂ O ₃ =3%	1.1~1.7	1.4	1.4
39	71	CaO=5%	-	La ₂ O ₃ =3%	1.1~1.7	1.4	1.4
40	72	CaO=5%	SrO=5%	La ₂ O ₃ =3%	1.1~1.7	1.4	1.4

【0139】特に、Y₂O₃組成が3mol%以上、またLa₂O₃組成が3mol%以上のガラス組成物で、雰囲気ガスの酸素濃度が20%以上では蛍光強度が著しく増加した。

【0140】上述した、Y₂O₃、およびLa₂O₃組成が増大に伴う蛍光強度の増大は、ガラス中の発光イオン密度の増加に起因する。

【0141】即ち、6配位Ni²⁺イオンのイオン密度は、TiO₂およびNb₂O₅に加え3b族金属元素のY₂O₃、およびLa₂O₃組成により制御できることを示している。即ち、このガラス系では前記実施例1に比べると発光イオンの組成選択性は拡大する。

【0142】(ファイバ製造)これらのガラス組成物においても実施例1と同様にして同様な発振効率を持つレ

ーザ特性および磁気特性が得られた。

【0143】(発振特性)このガラス組成物においても前記実施例1の方法でファイバ化が図られ、かつ前記実施例1と同様な発振効率を持つレーザ特性および磁気特性が得られた。

【0144】(永久磁石製造)飽和磁化が 1.5 emu/g の値を持つ本発明ガラス組成番号38を、該記粉碎機を用いて粉碎し、粉碎粒子サイズが $1 \mu\text{m}$ 以下のガラス粉末を作製しこれをエポキシ樹脂5重量%と混練した。次に、この混合物を非磁性金型内に入れ加圧方向と印加磁場方向とを直角にし、加圧力 3.5 ton/cm^2 、印加磁場 13 KG の条件で $120^\circ\text{C} \times 1$ 時間加熱して圧縮成形した。この磁石は密度が 4.1 g/cm^3 、磁気特性は飽和磁化($4\pi I_s$) 165 G 、残留磁束密度($4\pi I_r$) 110 G 、保磁力 3600 e であった。このようにして製造した粉末磁石は切削加工が可能であった。

【0145】

【発明の効果】本発明によるNiドープガラスは、ガラス合成法として汎用な坩堝熔融法を用い、ガラス合成時およびその後の再加熱処理時の加熱温度と雰囲気ガス組成の調整によりガラス中に6配位の Ni^{2+} イオンを含有する微細結晶と金属Ni微粒子とを生成させる。このガラスにおいては Ni^{2+} イオンによる $1.1 \sim 1.6 \mu\text{m}$ の広帯域な発光特性と、金属Ni微粒子による強磁性特性とが具有されるため、ガラス製造上極めて有利な特徴を持っており、レーザ発振材料、光増幅材料としての応用はむろんのこと、強磁性特性の特性を活かして粉末磁石材料に用いることができる。中でも、光増幅材料としてこの材料をファイバに加工すれば光通信の実用波長で*

*ある $1.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 帯の波長域に適用できる広帯域な増幅波長領域を有する光増幅器が実現される。また、ガラス組成は耐候性に優れる SiO_2 を主要組成にすることから、ガラス合成法およびファイバ製造方法の容易さに加えて通信システムの信頼性向上と経済化を図ることが可能である。

【0146】さらに、この製造方法ではドーバントの殆どはガラス合成過程で熱分解するため、ドーバントの出発原料は化学結合状態やそのイオン価数に大きく依存しないため、多種多様な形態の適用が可能である。しかも、合成したガラスからの素子形成、或いはファイバ作製した後も前述したように再加熱処理と同様の処理を施すことにより、素子やファイバ内に発光イオンを再生成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1にガラス組成表1に示す組成番号1の $1.06 \mu\text{m}$ のYAGレーザで励起したときの発光スペクトルを示す。

【図2】本発明のガラス組成表1に示す組成番号1の磁気特性を示した図であり、試料振動型磁気測定器により測定したヒステリシス曲線を表す図である。

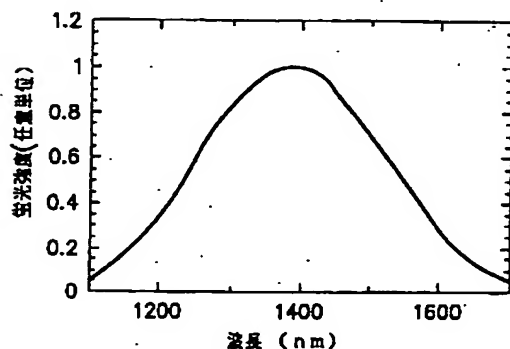
【図3】本発明による6配位の Ni^{2+} イオンを含有する微細結晶分散ガラスの透過電子顕微鏡像の模式図を示す。

【図4】本発明による金属Ni微粒子分散ガラスの透過電子顕微鏡像の模式図を示す。

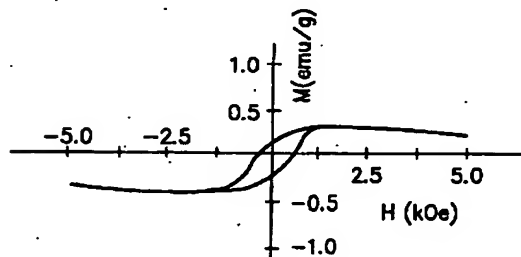
【符号の説明】

- 1 Ni微粒子分散ガラス
- 2 金属Ni微粒子のセル構造
- 3 金属Ni微粒子

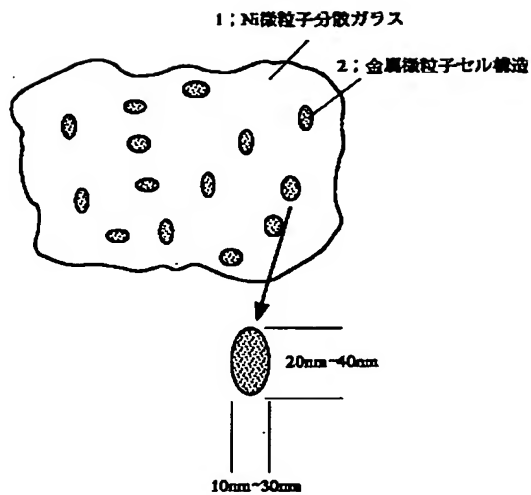
【図1】



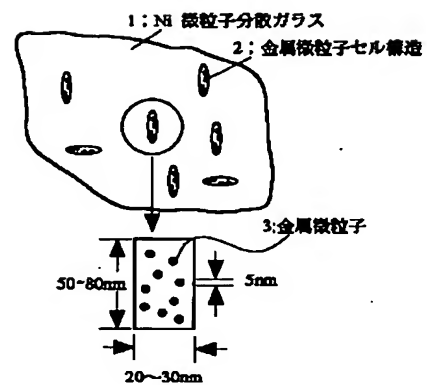
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	テーマコード (参考)	
C 0 3 C	3/078		C 0 3 C	3/078	
	3/085			3/085	
	3/087			3/087	
	3/097			3/097	
	3/105			3/105	
	3/253			3/253	
G 0 2 B	6/00	3 5 6	G 0 2 B	6/00	3 5 6 A
		3 7 6			3 7 6 A
H 0 1 S	3/17		H 0 1 S	3/17	

(72)発明者 金森 照寿
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 清水 誠
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

F ターム(参考) 2H050 AA01 AB03Z AB23Z AD00
4G062 AA05 AA10 AA11 BB01 BB10
CC04 CC10 DA01 DA02 DA03
DA04 DA05 DA06 DB03 DB04
DC01 DD01 DE04 DF01 DF02
EA01 EA02 EA03 EB01 EB02
EB03 EC01 EC02 EC03 ED03
ED04 EE01 EE02 EE03 EE04
EF01 EF02 EF03 EF04 EG01
EG02 EG03 EG04 FA01 FB03
FB04 FC01 FD01 FD02 FD03
FD04 FD05 FD06 FE01 FF01
FG03 FG04 FH01 FJ01 FK01
FL01 GA01 GA10 GB01 GC01
GD01 GE01 HH02 HH03 HH05
HH06 HH07 HH09 HH11 HH12
HH13 HH15 HH17 HH18 JJ01
JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01
KK03 KK05 KK07 KK10 MM29
MM31 NN01 PP12 QQ20
5F072 AB07 AK06 JJ20 RR01 YY17

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ ~~SKewed/SLANTED IMAGES~~
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.